第 27 卷　第 1 期
2015年1月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27　No.1
Jan.　2015

专题介绍

镁合金腐蚀行为及机理研究进展

张　新[1,2]　张　奎[2]

1. 中国华电集团科学技术研究总院有限公司 北京 100160;
2. 北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室 北京 100088

摘要:综述了镁合金的腐蚀特性、行为及机理, 以及介质环境和合金元素对镁合金腐蚀过程的影响规律,指出稀土合金化、微观结构优化、耐蚀性镁合金等是镁合金腐蚀防护的研究方向,并对镁合金腐蚀研究发展进行了展望。

关键词:镁合金　腐蚀　防护　机理

中图分类号:TG172　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1002-6495(2015)01-0078-07

1 前言

Mg 资源占到地壳总重量的 2.7%,海水的 0.13%,Mg 的密度为 1.7 g/cm^3,镁合金是工程应用中最轻的金属结构材料,具有密度低、弹性模量低、比强度高、降噪减振好等优点[1-4]。随着镁合金低成本生产技术、纯净化技术和高效加工技术的快速发展,以及轻量化和节能降耗的迫切需要,镁合金研究与应用在航空、航天和3C等产业中得到极大关注[5-9]。尽管镁合金材料拥有优越的、独特的性能和巨大的应用前景,但镁合金较差的耐蚀性能限制了其大规模的应用。

镁合金在纯水中保存多年而不腐蚀,而在 Cl^- 溶液中快速腐蚀。Mg 在空气形成的一层薄氧化膜疏松多孔,致密系数为 α=0.79<1,起不到保护镁基体的作用[8,9]。针对镁合金较差的腐蚀性能,镁合金的防护措施主要有[10-12]:(1) 镁合金高纯化,最大限度地降低合金杂质;(2) 通过均匀化处理、时效、半固态、形变等处理方式改善镁合金的微观组织;(3) 添加 Mn、Al 及稀土元素等进行合金化;(4) 采用化学转化膜、涂层和离子注入等表面改性和表面涂层技术。

稀土元素作为一种有效的合金化元素,不仅可以提高合金的力学性能,还可以通过改变腐蚀层结构、强化阴极相控制、影响腐蚀的电化学过程[13],从而提高合金的耐腐蚀性能,因此稀土元素广泛应用于耐蚀镁合金的研究与开发,稀土镁合金主要分为:Mg-Al-RE 系、Mg-RE-Zr 系、Mg-Y-RE 系、Mg-RE 系等[14],其中 Mg-RE-Zr 系合金具有优异的耐高温性能,室温强度可达到 400MPa 以上,耐蚀性较好,被视为最具潜力的镁合金系,已在飞机和导弹弹体上得到应用[15]。

2 镁合金腐蚀机理

Mg 比较活泼,标准电势为−2.37 V[16],因此在空气中镁合金很快形成一种氧化膜。在自然环境和工业环境中,这种膜为镁合金提供了一定的表面防护性。

Mg 及镁合金溶液腐蚀机制是一种物理与化学过程,腐蚀阴极和阳极反应分别为:

阳极反应:

$Mg \geqslant Mg^{2+} + 2e^-$ 和/或

$$Mg\,(s) + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\,(s) + 2e^- \tag{1}$$

阴极反应:

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\,(g)$ 和/或

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\,(g) + 2OH^- \tag{2}$$

Song 等发现[17],(1) Mg 及镁合金在腐蚀过程中,合金表面覆盖着一层疏松的保护膜。

(2) 氢蚀过程最终以下面两种独立的方式和 Mg 溶解方式联系起来:在 Mg 浸入到溶液时,反应式控制的电化学反应平衡着镁溶解的过程;在 Mg^+ 与水溶液反应的过程中直接生成了 H_2,如式 (4) 的水解反应析 H 和式 (7) Mg^+ 与 H_2O 反应析氢。在镁的水解反应条件下,会生成 OH^-,当在碱性溶液中,就会形成微溶于水的腐蚀产物 $Mg(OH)_2$。

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad \text{(阴极析氢电化学反应)} \tag{3}$$

$$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + 1/2H_2 \quad \text{(碱性反应)} \tag{4}$$

$$2Mg \rightarrow 2Mg^{2+} + 2e \quad \text{(阳极溶解电化学反应)} \tag{5}$$

定稿日期:2014-03-30
基金项目:国家"十二五"科技支撑计划项目(2011BAE22B06)资助
作者简介:张新,男,1980年生,博士
通讯作者:张新,E-mail:xin-zhang@chdi.ac.cn,研究方向为腐蚀与防护
DOI:10.11903/1002.6495.2014.040

$$2Mg^{+} + 2H_2O \rightarrow 2Mg^{2+} + 2OH^{-} + H_2$$
(析氢化学反应) (6)

$$Mg + H^{+} + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + OH^{-} + H_2$$
(阳极溶解总反应) (7)

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2$$ (溶解产物生成反应) (8)

(3) 镁合金在含 Cl^- (如3%和5%NaCl溶液) 溶液中，点蚀电位一般负于腐蚀电位，镁合金表面膜不能有效保护基体。

(4) 镁合金局部腐蚀区域的持续扩展有可能导致镁合金颗粒的剥蚀和脱落。

(5) 负差数效应。在外加阳极电流或电位的条件下，随阳极极化电位或电流的增加，镁合金的“自腐蚀电流密度”反而增加，这就是镁合金的负差数效应。由于负差数效应，Mg的析氢过程中，随着电位的正移析氢反而加速。

(6) 易发生电偶腐蚀。当与其他合金接触时镁合金会发生电偶腐蚀，镁合金均作为阳极而加速腐蚀；同时第二相或杂质元素的存在容易引起微电偶腐蚀。

Mg与水的电化学反应加速了Mg的溶解，形成 $Mg(OH)_2$ 和 H_2。Mg在水中极易析氢分解，但对 O_2 及其浓度不敏感，尽管O浓度在大气腐蚀中是一个重要因素[18]。在溶液环境中，腐蚀过程通常形成一个包括阳极和阴极在内的微腐蚀电偶，Mg的腐蚀可简单地描述为：

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \quad (9)$$

如果纯Mg不直接接触溶液或暴露在大气中，表面就会形成了一层相对稳定的 $Mg(OH)_2$ 或MgO保护膜，这层保护膜对纯镁起着保护性作用。当pH值大于10时，$Mg(OH)_2$ 是最稳定的，耐蚀性能是最好的[19]。Mg的稳定区域全部在水的上面，因此在水溶液中，Mg溶解成 Mg^+ 和 Mg^{2+}，并且伴随着 H_2 的形成。在pH值处于8.5~11.5范围内，在Mg表面会形成 $Mg(OH)_2$ 或MgO膜。

在Mg表面形成的这层保护膜是微溶于水的，因此，其并不能长期提供保护作用。这层保护膜处于一定离子 (如 Cl^-，Br^- 等) 存在的情况下或者暴露于酸性溶液环境中 (如 CO_2) 就会因腐蚀而开裂，同时温度的升高也能增加商用纯镁的腐蚀速率[20]。

3 镁合金腐蚀类型

3.1 全面腐蚀

在溶液中，镁合金与水发生电化学反应造成镁合金的溶解，从而在镁合金表面形成一层 $Mg(OH)_2$ 晶体膜[21]，并且生成 H_2，所以快速腐蚀部位均是容易产生释放 H_2 的部位[22]。在溶液中全面腐蚀的反应式可通过式 (10) 来描述：

$$Mg(s) + 2H_2O(l) \geq Mg(OH)_2(s) + H_2(g) \quad (10)$$

氢氧化物膜具有六方晶体结构，在六方晶体结构中 Mg^{2+} 和 $2OH^-$ 交替排列，导致氢氧化物膜基底层易于开裂。镁合金表面腐蚀产物的化学成分随镁合金接触环境的变化而变化。当镁合金置于空气中时，腐蚀产物膜中可以检测到 $MgCO_3·H_2O$，$MgCO_3·5H_2O$，$MgSO_3·6H_2O$ 和 $MgSO_4·7H_2O$ 等腐蚀产物[23]。

3.1.1 镁合金表面膜　Mg及镁合金的腐蚀行为在很大程度上取决于其表面膜的特性，镁及镁合金表面保护膜主要是由 $Mg(OH)_2$ 组成。

在分析含有Al、Mn和Zn的镁合金暴露于大气中形成的表面膜时，发现表面膜均富集着第二相成分[24]，表面分析表明，在大气中Mg-Al合金上形成的氧化膜具有MgO/Mg-Al氧化物基体的层状结构。随着Al含量的变化，富Mg的氧化膜开始变薄，这有利于在表面形成含Al的稳定保护膜；快速凝固AZ91在盐水中表面形成氧化膜的抵抗破坏的程度大于纯镁表面形成的氧化膜。

Mg的大气腐蚀行为与大气湿度关系紧密，将镁暴露在湿度为9.5%、30%和80%的大气中1.5 a后，合金腐蚀情况分别为没有明显腐蚀、轻微腐蚀、严重腐蚀。纯镁在湿度低于35%的洁净大气中立即形成灰色的保护膜[25]，该薄膜不同于干燥空气中生成的单一氧化膜，该薄膜由Mg、MgO和50%~60% $Mg(OH)_2$ 构成，厚约20~50 nm，该薄膜在大气中能够稳定存在，可保护内部金属不被氧化，最外层由氢氧化镁和或氧化镁混合物组成，结构较为疏松，溶液离子可以穿透该层，该层厚约2 μm，内层是有氧化镁和镁构成的蜂窝状结构，厚约0.14~0.16 μm，中间层是致密的无定形结构，厚约20~40 nm，三层结构均存在多孔状的共性。

在保护膜的三层膜层中，真正对镁合金的腐蚀起控制作用的是中间层，这是因为中间层决定着水分子的进入和 Mg^{2+} 的溶出，从而其致密性的好坏决定着耐腐蚀性能的高低。

3.1.2 环境的影响　水溶液造成合金腐蚀，并且合金的腐蚀形态不仅和溶液的体积、运动状态有关，而且和溶液的温度也存在关系。Mg在pH值大于10.5的碱性溶液中是不会产生腐蚀现象的，pH值为10.5的溶液刚好与含有饱和 $Mg(OH)_2$ 水溶液的pH值相同，当Mg置于水溶液中时在镁的表面会形成一层 $Mg(OH)_2$ 薄膜[26]。在NaCl水溶液中，由于 Cl^-

的存在造成Mg的快速腐蚀，而且腐蚀速率随着Cl^-浓度的增加而加快。在水中少量的溶解盐，尤其是氯盐或重金属盐，均会造成$Mg(OH)_2$薄膜的局部破坏，从而发生镁的点蚀。

氧化性的盐，特别是含Cl^-或SO_4^{2-}的盐，比非氧化性的盐更具有腐蚀性，但是铬酸盐、钒酸盐、磷酸盐和其他盐类由于在表面容易形成较密实的保护膜，从而起到抗腐蚀的作用。

干净、未保护的镁合金置于不含油盐雾的室内或室外空气中将会在表面形成一种具有一定保护作用的灰色的保护膜，单这种膜力学性能比较差。氯盐、酸酸盐以及其他保持潮湿性的材料都能够促进镁及镁合金的腐蚀和点蚀[27]。

如果镁合金处于非常洁净的大气中时，在合金表面将形成分散的点状的腐蚀形貌。然而，如果合金的表面被腐蚀杂物或阴极颗粒所污染，那么合金表面将迅速腐蚀，从而整个表面覆盖着灰色的腐蚀产物[28]。

在土壤中，Mg是具有较好耐蚀性的。大多数土壤中的钙盐和镁盐都能够抑制镁的腐蚀，但是在不同的土壤中Mg的腐蚀性能是不同的[29]。

一般来说，高温促进腐蚀，温度越高，镁合金的腐蚀速率越大，这是因为温度越高，镁合金中的杂质活动幅度越大，从而促进了合金的腐蚀。对于合金，点蚀的出现原因是和温度相关的，因此对于合金就会存在一种临界点蚀温度，当温度低于这个温度时，合金就会发生均匀腐蚀[30]。

溶液中的流动速度足以影响到合金的$Mg(OH)_2$保护膜，溶液的扰动或其他形式的破坏导致保护膜的难以形成，这将会造成合金的加速腐蚀[31]。流动的溶液机械性地撞击合金的$Mg(OH)_2$保护膜，并且阻止试样周围溶液pH值的升高。

3.2 电偶腐蚀

在自腐蚀条件下，镁合金组成相、杂质和杂质之间由于存在电位差，合金中的第二相或杂质与富镁相分别作为微电偶腐蚀的阴极相和阳极相，形成电偶对，产生电偶电流，此时的腐蚀即为电偶腐蚀。通过严格控制合金中的杂质、Ni、Fe和Cu，以及控制Fe/Mn比，可以降低溶液在腐蚀过程中的电流密度，从而可以提高合金在盐溶液环境中的耐腐蚀性能。在3.5%NaCl溶液中，Ni和Cu在镁中分别与Mg形成Mg_2Ni、Mg_2Cu而加快腐蚀，而Fe则直接以单质的形式促进镁合金的电偶腐蚀[32,33]。

Song等[34]研究了在盐雾条件下AZ91D合金分别与铝合金A380和4150钢的接触腐蚀行为，结果表明，4150钢加剧AZ91D腐蚀，A380对AD91D的腐蚀影响小。

镁合金腐蚀大多为电偶腐蚀，腐蚀时第二相或杂质相作为阴极相。对于存在于镁合金内部的Fe、Cu、Ni等，与基体合金构成腐蚀微电池，导致镁合金发生电偶腐蚀，而对于Al、Zn、Cd等，由于其具有较高氢过电位，在一定程度上可以提高镁合金的耐腐蚀性能。

腐蚀循环包括：电解液 (盐溶液、盐雾等) ；原因 (阴极：腐蚀或产生电流的原因)；电导体；结果 (阳极：样品或样品的表面产生腐蚀)。电偶腐蚀具备了发生的必要条件，如果其中的一个因素缺失，电偶腐蚀将不会发生，电偶腐蚀发生破坏的程度取决于形成电偶对中的腐蚀电流[35]，如式 (14)：

$$I_{galvanic} = (E_{pc} - E_{pa})/(R_m + R_c) \qquad (11)$$

式中：E_{pc}是阴极极化电势；E_{pa}是阳极极化电势；R_m是金属电阻；R_c是电解液的电阻。与腐蚀过程相关联的电化学过程可总结如下：

阳极： $$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \qquad (12)$$

阴极： $$2H_2O + 2e \rightarrow H_2\,(g) + 2OH^- \qquad (13)$$

综合反应： $$2H_2O + Mg \rightarrow H_2\,(g) + Mg(OH)_2 \qquad (14)$$

在研究过程中发现一些可以减少或者根除电偶腐蚀的技术：

减少异种金属接触的相对面积；减少不同金属和Mg之间有效腐蚀电位的差异；具有共同电解质的不同金属与镁保护涂层。

研究表明铸态和半固态铸造的AZ91D镁合金的α相和β相间均会发生电偶腐蚀[36]。如果阴极不是极化完全足以减少或消除的原电池有效电位，镁合金仍然会遭受严重腐蚀。一些金属，如Fe、Ni、Cu作为有效的阴极，腐蚀是一个循序渐进的过程，其先从溶液中从H^+离子置换出H原子，当H原子一个个结合时就形成了H_2。这些金属都有一个低氢过电压，因此可以导致镁产生严重的电偶腐蚀。其他金属，如Al，Zn，镉和Sn，在一些溶液环境中，其相对于Mg的等效阴极不能作为有效阴极发挥作用，由于他们的影响，才抑制了表面上H原子的结合，从而减少H_2的形成。

3.3 局部腐蚀

全面腐蚀将会造成局部腐蚀的产生，局部腐蚀更容易受到弱电解质和小阳极/阴极相对面积比率的影响。局部腐蚀呈现的形态包括：缝隙腐蚀、丝状腐蚀和点蚀。

3.3.1 丝状腐蚀和缝隙腐蚀 镁合金活性高，

表面上容易形成保护膜，即使在没有涂层的镁合金表面也出现丝状腐蚀，这是因为具备了微电池形成的条件[37,38]。丝状腐蚀是由一个氧浓度差电池驱动的腐蚀，不同氧浓度之间的头部和尾部的差异约为0.1~0.2 V。Lunder等[39]研究表明：合金AZ91在腐蚀过程中，其早期腐蚀特征为点蚀和丝状腐蚀，并且丝状腐蚀起源于点蚀。

3.3.2 点蚀　镁合金通常会含有第二相、杂质或非金属夹杂物，当镁合金表面形成的保护膜中含有杂质或物理缺陷时，局部腐蚀就会在这些部位产生。表面膜中的杂质远大于物理缺陷对表面膜破坏的程度。除了非金属夹杂物，以下也能形成缺陷[40,41]：晶界处杂质的偏析；缺陷、各类机械损伤、不同性能的金属/液体/气体界面和位错。由于上述缺陷的存在，镁合金表面形成的保护膜很容易被氯盐、硫盐和氮盐破坏，尤其是氯盐，存在水和Cl^-的溶液形成电解质溶液。裸露的镁合金基体形成小阳极，阳极周围的钝化膜形成大阴极，并且阴极/阳极的比率非常大[42]。

Cl^-通常是点蚀产生的原因，Cl^-造成合金点蚀的程度通常与Cl^-浓度呈现对数关系。Cl^-是一种强酸性阴离子，大多数金属阳离子都能够在含Cl^-溶液中溶解。Cl^-是一种非常小且渗透性较高的离子，它干扰了合金表面的钝化。在包含Cl^-的环境中氧化剂的存在是非常有害的，它将加速合金的点蚀。在点蚀过程中温度也是一个关键性因素，在一定温度下许多材料将不再发生点蚀现象。

耐蚀性能的指标包括钝化电流密度和击穿电位。击穿电位越高，金属表面膜的保护性越好。Makar等[43]研究表明：在存在一定Cl^-的pH值为10的碳酸盐缓冲溶液中，快速凝固AZ61镁合金的击穿电位比铸造AZ61镁合金的击穿电位高200 mV，击穿电位越高，点蚀越难产生，而当pH值为9.2时，快速凝固AZ61镁合金的击穿电位相对于铸造AZ61镁合金的击穿电位则没有明显的提高。

AZ61镁合金的点蚀电位明显高于腐蚀电位。但是，在相对腐蚀性的溶液中，将会发现一些反常的结果，如在碱性5%NaCl溶液中，砂铸AZ91镁合金的腐蚀电位明显高于其点蚀电位[44]，然而，在一些稀NaCl溶液中，合金虽然发生点蚀现象，但是测不出点蚀电位。

3.4 晶间腐蚀

镁合金的晶间腐蚀是指基体相中靠近晶粒周边处的腐蚀，这是因为晶界成分总是相对于晶粒自身是阴极。镁合金腐蚀更多地关注于晶粒，并且晶界成分不仅能够产生腐蚀抗力，而且能够充当阴极保护作用保护附近的晶粒免受腐。

3.5 应力腐蚀开裂与腐蚀疲劳

腐蚀疲劳是腐蚀和应力同时在合金上交替作用的结果，其造成合金的疲劳极限低于在疲劳单独作用时的结果。镁合金的疲劳腐蚀是因为镁合金零件局部因为有应力集中而产生应力腐蚀问题[45]。

合金元素对镁合金腐蚀疲劳有较大影响，在镁合金系列中，铸造Mg-Al系列合金容易发生应力腐蚀开裂，其门槛值是0.15~2.5%，当铝含量为6%时，Mg-Al系列合金发生应力腐蚀开裂的倾向达到峰值。挤压铸造Mg-Al系列合金中的铝含量在4~9wt%中间变化时，合金的应力腐蚀开裂倾向没有明显变化[46]。

介质对腐蚀疲劳有一定影响，镁合金在HNO_3、NaOH、HF溶液、蒸馏水、NaCl-K_2CrO_4溶液、SO_2和CO_2湿空气等环境中产生应力腐蚀。Stephens等[47]研究表明，AZ91E (T6) 铸造镁合金在溶液中比在空气中更容易发生腐蚀疲劳，Mg-1.5%Mn和Mg-2%Mn-0.5%Ce镁合金在3%NaCl溶液或者海水中的疲劳曲线下降更为迅速。在不含Cl^-的铬酸盐溶液中，快速凝固Mg-Al合金不会发生应力腐蚀[48]。

3.6 剥落腐蚀

剥落腐蚀可被认为是晶间腐蚀的一种，在一定浓度的NaCl溶液中，纯镁可以观察到剥落腐蚀现象。镁合金的腐蚀过程中观察不到这种腐蚀形貌，在这种腐蚀形貌中，沿着一定晶界相的某些独立的晶粒最先被腐蚀[49]。由于Mg晶体间分散的腐蚀产物的明显分层造成腐蚀早期阶段镁合金表面上部分腐蚀产物的膨胀，随着腐蚀的进一步深入，全部或部分晶粒解体并脱落，留下相当大的不规则的点蚀坑。

4 冶金因素对镁合金腐蚀行为的影响

4.1 杂质元素及其允许极限

不同的元素对于镁合金腐蚀性能的影响是不同的，有些元素可以提高镁合金的耐腐蚀性能，有些元素对镁合金的腐蚀性能没有影响；然而有些元素降低甚至严重地降低镁合金的腐蚀性能，这些元素在镁合金中被视为杂质元素[50]。

研究了合金元素对镁合金腐蚀速率的影响规律时发现，在盐水中，Fe、Ni、Cu和Co加速镁合金的腐蚀速率。在浓度为0.5%~5%NaCl溶液中，Ag、Ca和Zn对镁合金腐蚀速率有一定的影响，而Al、Sn、Cd、Mn、Si和Na等对镁合金的腐蚀速率影响较小，即使有的话，其浓度也要达到5%[51]。

研究表明Fe、Ni、Cu和Co是影响镁合金耐蚀性

能的主要元素，因此研究者给出了在一定镁合金中这4种元素的允许极限值，如Froats等[52]给出了耐NaCl水溶液中镁合金的杂质元素的允许极限，压铸件：Fe≤0.032×Mn%、Ni≤0.005%、Cu≤0.070%，普通铸件：Fe≤0.032×Mn%、Ni≤0.001%、Cu≤0.040%。

当Fe含量超过0.017%时，其对于镁合金的腐蚀速率有严重的影响[53]，由Fe造成腐蚀速率增加的原因主要是Fe与镁基体形成的电偶对。

Ni对于纯Mg和镁合金腐蚀速率的影响远大于Fe，因此Ni的允许极限值更低[54]。由于Ni在镁合金中的固溶度较低，当在Mg熔体中添加一定量的Ni时，凝固后Ni在镁合金中以独立的相的方式存在。

少量的Cu能够有效地提高镁合金的蠕变强度，但是其显著地加速镁合金在盐水中的腐蚀[55]，在Mg-Al-Zn系列合金中添加Cu会增加其腐蚀速率，这主要归因于添加Cu后，镁合金中会形成共晶相Mg(Cu，Zn)。在镁合金中Cu的容许极限一般在300 ppm左右，当在镁合金中添加Zn的含量大于0.4%时，Cu的容许极限可以有一定的提高，但提高的幅度有限。

镁合金中添加Co如同添加Fe、Cu等，将严重地降低镁合金的耐蚀性能[56]。

添加Mn可以提高镁合金的耐腐蚀性能，虽然Mn自身不能提高镁合金的耐腐蚀性能，但是Mn可与合金中的Fe形成化合物作为熔渣被排除，消除Fe对镁合金腐蚀性能的有害影响。王益志[57]通过盐雾腐蚀试验测得Fe/Mn比与腐蚀速率之间的关系，结果表明，耐蚀镁合金的Fe/Mn比必须小于0.032。

4.2 相的作用

第二相对于镁合金的腐蚀性能有着显著地影响，大多数元素对镁合金腐蚀性能的影响是在形成第二相后才起到作用的。镁合金的腐蚀行为主要表现为基相与第二相间的微电偶腐蚀，对Mg-Al合金而言，α基体与β相间的微电偶电流是产生微电偶腐蚀的主要原因。宋光玲等[58]发现α相的点蚀电位比自由腐蚀电位高15 mV，在两相腐蚀电位处，β相的电流密度明显低于α-Mg基体的电流密度。通过研究发现，β相在NaCl溶液中的作用是在双重的，这取决于α相中β相的体积含量，一方面，β相可以起到腐蚀的障碍，因为当腐蚀沿α-Mg相进行时，晶界上的β相将α-Mg相隔离，可抑制α-Mg相的继续腐蚀；另一方面，$Mg_{17}Al_{12}$是阴极相，与α相组成原电池，增加产生电偶腐蚀的几率。

宋光玲等[59]研究表明，由于Al含量不同，初晶α相和共晶α相具有不同的电化学行为，但初晶α相和共晶α相均可以和β相形成腐蚀微电偶，因此Mg-Al系合金的腐蚀将会存在两种腐蚀形貌：初晶α-Mg晶粒优先溶解；由于共晶α-Mg的溶解β-$Mg_{17}Al_{12}$沉淀相发生剥落。

Lunder等[60]研究发现，由于β相使AZ91镁合金的耐蚀性能提高，同时发现时效处理后的AZ91合金含有β相，但经过固溶处理后则不含β相，所以前者的腐蚀速度比后者小。与此相反，Mathieu[61]研究表明，对AZ91D镁合金在230 ℃进行时效，使β相在α颗粒边界析出，导致了合金抗腐蚀性能下降。Song等[62]认为β相在镁合金的腐蚀过程中扮演着双重角色，它既能作为镁合金电偶腐蚀偶对中的阴极，也能作为镁合金抗腐蚀的屏障，并给出了腐蚀过程的示意图，在镁合金铸坯中，α相尺寸较大，β相凝聚成团、不连续，由于β相比α相的腐蚀电位高，β相对于α相而言是有效的阴极，更多地起到电偶阴极的作用，加速镁合金的腐蚀。

4.3 微观组织

微观组织对镁合金的腐蚀行为起着重要的影响。研究表明[63,64]，镁合金微观组织中细小、均匀分布的阴极相对镁合金的耐蚀行为有着严重的负面影响。镁合金成形方式通过其对合金微观组织的改变而对镁合金的腐蚀行为产生一定的影响。挤压铸造AZ91D合金外表面的耐腐蚀能力远远优于其合金内部的耐腐蚀能力[65]，这是因为表面β相体积含量多，且呈连续状分布，将α-Mg晶粒包括在内部，此外，在合金表面比合金内部的微观组织致密。

如果α-Mg晶粒非常细小，且β相体积含量不太低的话，那么β相将连接起来几乎呈网状分布，将α-Mg晶粒包括在网状分布的β相内部，这样即使经过腐蚀，呈网状分布的β相也不会轻易从合金表面处脱落；否则的话，α-Mg晶粒更容易受到腐蚀，甚至从合金基体上剥落，因为大多数α-Mg晶粒被β沉淀相网完全分离。此外，如果α-Mg晶粒细小，那么β沉淀相间距离将会很近，且β沉淀相几乎呈连续状分布。α-Mg晶粒的腐蚀很容易被合金表面的腐蚀产物所抑制，并且腐蚀也将大大减缓[66]。

4.4 热处理的影响

时效温度会对挤压铸造Mg-Al系镁合金的盐雾腐蚀速率产生显著影响，时效温度虽然增加合金的盐雾腐蚀速率，但是其影响程度远小于杂质元素[67]。

5 稀土镁合金的腐蚀行为

稀土作为镁合金重要的合金元素，可以净化合金溶液、优化合金组织、提高合金室温及高温力学性能、增强合金耐蚀性能等，在新型高强韧镁合金开发

中得到了越来越多的应用,稀土元素在镁合金中的存在形式主要有固溶态和化合物态[68],稀土元素在镁合金中可形成的化合物态包括Mg-RE、Al-RE或Mg-Al-RE化合物等。

稀土对镁合金耐腐蚀性能的影响作可分为3个方面:改变腐蚀层结构、强化阴极相控制和影响电化学过程。稀土对镁合金耐蚀性能的影响研究表明:稀土元素改变了镁合金的腐蚀结构层,稀土元素的添加可以在合金表面形成不连续的 $(Ce、La、Y)_2O_3$ 钝化保护膜,从而改善合金的腐蚀性能;稀土元素的添加降低了镁合金的腐蚀电流,抑制了合金的析氢过程,提高了合金的耐蚀性能。Nakatsugawa等[69]发现在含有Al的合金中,添加稀土元素使合金的腐蚀速率明显减小。刘楚明等[70]研究表明,当Er含量为7%时,合金耐蚀性能大幅度提高,在3.5% (质量分数) NaCl水溶液中浸泡的腐蚀速率仅为AZ91镁合金的1/15;微量Er使得AZ91镁合金在3.5%NaCl溶液中的自腐蚀电位升高。丁文江等[71]研究表明,在5%NaCl溶液中Mg-RE合金的腐蚀速率仅为Mg-Al合金的1/2,Mg-RE的腐蚀在合金表面进行,形成比较浅而均匀的腐蚀形貌;而Mg-Al的腐蚀朝纵深处发展,形成较深的腐蚀坑。

6 研究展望

Mg及镁合金的腐蚀过程是一个十分复杂和相对快速的过程, 在不同条件下表现出不同的腐蚀行为和机理, 外界环境对腐蚀有着重要的影响。对于复杂环境下镁合金腐蚀机理的研究仍存在盲区, 对镁合金的电化学腐蚀机理研究甚少,要改变我国镁业的现状,我们必须解决限制镁合金工程化应用中的瓶颈,即解决镁台金耐腐蚀性差的问题,因此镁合金和腐蚀科学的研究者们必须加强镁舍金腐蚀的研究力度,有必要在镁合金腐蚀机理和腐蚀规律、微观结构优化、外界环境影响腐蚀机制、合金化控制腐蚀、表面处理等技术方面进行深入研究,建立镁合金腐蚀相关的基本数据库,促进镁合金腐蚀科学的发展,开发镁合金防护技术和工艺,为镁合金结构设计以至工程化应用提供基础性数据,促进镁合金的发展和应用。

参考文献

[1] 丁文江. 镁合金科学与技术 [M]. 北京: 北京科学出版社, 2007: 4

[2] Niardike B L, Ebert T. Magnesium: Properties-applications-potential [J]. Mater. Sci. Eng., 2001, A302: 37

[3] Kojiman Y. Project of platform science and technology for advanced magnesium alloys [J]. Mater. Trans., 2001, 42(7): 1154

[4] 曾荣昌, 柯伟. Mg合金的最新发展及应用情景 [J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673

[5] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002

[6] 陈振华. 耐热镁合金 [M]. 化学工业出版社, 2007

[7] 王渠东, 丁文江. 镁合金研究开发现状与展望 [J]. 世界有色金属, 2004, 7: 8

[8] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006

[9] 张津, 章宗和. 镁合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[10] Polmear I J. Magnesium alloys and applications [J]. Mater. Sci. Technol., 1994, 10: 1

[11] Lyon P, King J F, Fowler G A. Developments in magnesium based materials and process [J]. J. Eng. Gas Turbines Power Trans. ASME, 1993, 115(1): 193

[12] Eliezer D, Aghion E, Fores F H. Magnesium science, technology and applications [J]. Adv. Perform. Mater., 1998, 5: 201

[13] Saccone A, Macciò D, Delfino S, et al. Rare earth metalls in light alloys [J]. J. Alloys Compd., 1995, 220(1): 161

[14] 陈振华. 镁合金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[15] Ma M L, Zhang K, Li X G, et al. The hot deformation behavior of as-cast Mg-7Gd-5Y-1.2Nd-Zr magnesium alloy [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2008, 18(s1): 132

[16] Hawke D L, Hillis J E, Pekguleryuz M, et al. Magnesium and Magnesium Alloys [M]. Ohio: Materials Park, 1999

[17] Song G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. Adv. Eng. Mater., 2005, 7: 563

[18] Baril G, Galicia G, Deslouis C, et al. An impedance investigation of the mechanism of pure magnesium corrosion in sodium sulfate solutions [J]. J. Electrochem. Soc. 2007, 154(2): C108

[19] Kainer K U, Bala S P, Blawert C, et al. Corrosion of Magnesium and Its Alloys, Non-Ferrous Metals and Alloys [M]. Amsterdam: Elsevier, 2010

[20] Edgar R L. Global overview on demand and application for magnesium alloys [A]. Proceeding on Magnesium Alloy and Their Application [C]. Germany, WILEY-VCH, 2000: 3

[21] Krishnamutthy S, Robertson E, Fores F H. Proceeding on Advances in Magnesium Alloys and Composites [M]. Weinheim: TMS, 1988: 77

[22] Maker G L, Kruger J, Joshi A. Proceeding on Advances in Magnesium Alloys and Composites [M]. Weinheim: TMS, 1988: 102

[23] Weber C, Knörschild G, Dick L. The negative-difference effect during the localized corrosion of magnesium and of the AZ91HP alloy [J]. J. Br., Chem. Soc., 2003, 14: 584

[24] 李晓刚, 董超芳, 肖葵等. 金属大气腐蚀初期行为与机理 [M]. 北京: 科学出版社, 2009

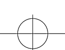
[25] Nordlien J H, Ono S, Masuko N. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium [J]. Corros. Sci., 1997, 39: 1397

[26] Song G L, Atrens A. Corrosion behavior of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride [J]. Corros. Sci., 1998, 40(10): 1769

[27] 林翠, 李晓刚, 李明等. Mg合金AZ91D在城市大气环境中的腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2004, 40(2): 191

[28] Hawke D L, Hillis J E, Pekguleryuz M, et al. Magnesium and Magnesium Alloys [M]. Ohio: Materials Park, 1999: 194

[29] Froats A K, Aune T, Hawke D, et al. Corrosion Metals Handbook [M]. Ohio: Metals Park, 1987: 740



[30] Emley E E. Principles of Magnesium Technology [M]. New York: Pergamon Press, 1966

[31] Ghali E. Magnesium and Magnesium Alloys [M]. New York: John Wiley, 2000

[32] 朱祖芳. 有色金属腐蚀性及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995

[33] Hillis J E. The effects of heavy metal contamination on magnesium corrosion performance [R]. SAE Technical Paper No. 830523, Detroit, 1983

[34] Song G L, Johannesson B, Hapugoda S, et al. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminum alloy steel and zinc [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 955

[35] Song G, Atrens A. Understanding magnesium corrosion. A framework for improved alloy performance [J]. Adv. Eng. Mater., 2003, 5: 837

[36] Huang Y L, Cao C N, Lu M, et al. Inhibition effects of I^- and I_2 on stress-corrosion cracking of stainless steel in acidic chloride solutions [J]. Corrosion, 1993, 49(8): 644

[37] 卫英慧, 许并社. 镁合金腐蚀防护的理论与实践 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007

[38] Song G L, Cao C N. On the linear response of a passivated metallic electrode to potential step perturbation [J]. Corros. Sci., 1992, 33(3): 413

[39] Lunder O, Aune T K, Nisanciogl U K. Effect of Mn additions on the corrosion behavior of mould cast magnesium ASTM AZ9l [J]. Corrosion, l987, 43(5): 29l-295

[40] Kirby C. Galvanic and crevice corrosion effects in Magnox A180 alloy [J]. Corros. Sci., 1987, 27(6): 567

[41] Sharl S M, Jackson C P, Diver A J. A finite-Element model of the propagation of corrosion crevices and pits [J]. Corros. Sci., 1989, 29(9): 1149

[42] Maker G L, Kruger J. Corrosion of magnesium [J]. Int. Mater. Rev., l993, 38: 138

[43] Makar G L, Kruger J. Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloy [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(2): 414

[44] 宋光玲, 曹楚南, 林海潮等. 钝化金属电极恒电位阶跃线性响应分析研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 14(3): 209

[45] 刘英, 李元元, 张卫文等. 镁合金疲劳的研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(2): 87

[46] Avedesian M M, Baker H. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys [M]. Novelty: ASM International, 1999

[47] Zeng C L, Wang W, Wu W T. Electrochemical impedance models for molten salt corrosion [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 787

[48] Eliezer A, Gutman E M, Abramov E, et al. Corrosion fatigue of die cast and extruded magnesium alloys [J]. J. Light Met., 2001, 1: 179

[49] Mitrovic S V, Brigham R J. Localized corrosion initiation on magnesium alloy [J]. Corrosion, 1992, 48(9): 780

[50] Robert A R. Hot corrosion of materials: A fluxing mechanism[J]. Corros. Sci., 2002, 4: 209

[51] 李冠群, 吴国华, 樊昱等. 主要合金元素对镁合金组织及耐蚀性能的影响 [J]. 铸造技术, 2006, 29(1): 79

[52] Froats A, Aune T K, Unsworth W. ASM Handbook, Corrosion of Magnesium and Magnesium Alloys, Corrosion [M]. Ohio: Materical Park: ASM International, 1987

[53] Akavipat S, Hale E B, Habermann C E, et al. Effects of iron implantation on the aqueous corrosion of magnesium [J]. Mater. Sci. Eng., 1984, A69: 311

[54] 闵学刚, 孙扬善, 杜温文等. Ca、Si和RE对AZ91合金的组织和性能的影响 [J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2002, 32(3): 409

[55] Reichek K N. Controlling the salt water corrosion performance of magnesium AZ91 alloy [R]. SAE Technical Paper 850417, Detroit, 1985

[56] 张文毓. 耐蚀镁合金研究与应用 [J]. 轻金属, 2007, 8: 40

[57] 王益志. 杂质对高纯镁合金耐蚀性的影响 [J]. 铸造, 2001, 50: 61

[58] Song G L, Amandal B. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A366: 74

[59] Song G L, Atrens A, Matthew D. Influence of microstructure on the corrosion of die-cast AZ91D [J]. Corros. Sci., 1999, 41: 249

[60] Lunder O, Lein J E, Aune T K, et al. The role of $Mg_{17}Al_{12}$ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91 [J]. Corrosion, 1989, 45(9): 741

[61] Mathieu S, Rapin C, Hazan J, et al. Corrosion behavior of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys [J]. Corros. Sci., 2002, 44: 2737

[62] Song G L, Atrens A, Wu X L, et al. Corrosion behavior of AZ21, AZ51, and AZ91 in sodium chloride [J]. Corros. Sci., 1998, 40(10): 1769

[63] 樊昱, 吴国华, 丁文江等. Ca对镁合金显微组织、力学性能和腐蚀性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2005, (15)2: 210

[64] Wei L Y. Development of microstructure in cast magnesium alloys [D]. Gotebory: Chalmers University of Technology, 1990

[65] Song G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. Adv. Eng. Mater., 2005, 7(7): 563

[66] Eliezer D, Uzan Aghion E. Effect of second phases on the corrosion behavior of magnesium alloys [J]. Mater. Sci. Forum, 2003, 419-422: 857

[67] Zhou W Q, Shan D Y, Han E-H, et al. Effect of T4 and T6 treatment on corrosion of, die cast AZ91D magnesium alloys in 3.5% NaCl [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2006, 16(s1): 793

[68] 李冠群, 吴国华, 樊昱等. 镁合金的腐蚀研究现状与防护途径 [J]. 材料导报, 2005, 19(11): 60

[69] Nakatsugawa I, Kamado S, Kojima Y, et al. Corrosion of magnesium alloys containing rare earth elements [J]. Corros. Rev., 1998, 16(1/2): 139

[70] 刘楚明, 葛位维, 李慧中等. Er对铸态AZ91镁合金显微组织和耐腐蚀性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 847

[71] 丁文江, 向亚贞, 常建卫等. Mg-Al系和Mg-RE系合金在NaCl溶液中的腐蚀电化学行为 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1713

